

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-111631

(43) 公開日 平成5年(1993)5月7日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01F 17/54		6345-4G		
B01J 13/00		B 6345-4G		
C08J 3/09	CFH	9268-4F		
C08L 83/04	LRX	8319-4J		
// C08L 83:00		8319-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

(21) 出願番号	特願平3-305382	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月23日	(72) 発明者	武田 光生 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	内野 博喜 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 株式 会社日本触媒内
		(72) 発明者	米田 忠弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 酸素含有無機質微粒子の分散方法

(57) 【要約】

【目的】 金属酸化物等の酸素含有無機質微粒子は、親水性媒体中には均一に分散するが、疎水性媒体中では凝集し易く単分散が困難である。本発明は上記無機質微粒子を疎水性媒体中に均一且つ安定に単分散させることのできる分散方法を提供しようとするものである。

【構成】 酸素含有無機質微粒子を疎水性媒体に分散させるに当たり、重量平均分子量が300～50,000であり、且つ親水性官能基当量が300～30,000である親水性官能基含有オルガポリシロキサンを、無機質微粒子に対し0.1～10重量%添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素含有無機質微粒子を疎水性媒体に分散させるに当たり、重量平均分子量が300 ～50,000であり、且つ親水性官能基当量が300 ～30,000である親水性官能基含有オルガノポリシロキサンを、無機質微粒子に対し0.1 ～10重量%添加することを特徴とする酸素含有無機質微粒子の分散方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属の酸化物、水酸化物、珪酸塩の如く分子中に酸素を含む無機質微粒子を疎水性媒体中に均一且つ容易に分散させると共に、疎水性媒体中における分散安定性を高めることのできる分散方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より金属の酸化物、水酸化物、珪酸塩等の無機質微粒子は、疎水性塗料、プラスチック、ゴム等に対し顔料、填料、物性強化材等を始めとする様々の目的で配合されている。ところでこれら酸素含有無機質微粒子の添加効果を有効に発揮させるには、多くの場合、該微粒子を媒体中に凝集のない均一な分散状態で均一に分散させることが望まれる。しかしながら酸素含有無機質微粒子は親水性であるので、疎水性溶剤や非極性樹脂もしくは非極性ポリマー（以下、本明細書ではこれらを総合して疎水性媒体と称する）に対する親和性が乏しいため、疎水性媒体中に凝集のない状態で均一に分散させることはむづかしい。

【0003】こうした状況の下で、疎水性媒体中への酸素含有無機質微粒子の分散性を高めるための方法として、たとえば、(1) 酸素含有無機質微粒子を、疎水性媒体との親和性の高い有機基を有する化合物（たとえばシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等のカップリング剤など）等で表面処理する方法、(2) 該微粒子の分散系に、界面活性能を有する分散剤を共存させる方法、等が実施されている。

【0004】しかしながらこれら従来の分散促進法では、分散性はある程度改善されるものの、十分な微分散を図るには分散工程で大きな機械的エネルギーを加えなければならず、また疎水性溶剤系の場合は、分散の初期には一応均一な分散状態を得たとしても、その後の分散安定性が悪く、短時間の放置で凝集が進行したり2相分離を起こす。殊に上記の様な分散促進法では、トルエン等の非極性溶剤やポリエチレン等の非極性樹脂に酸素含有無機質微粒子を均一且つ安定に分散させることはできない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、疎水性溶剤や疎水性樹脂、疎水性ポリマー等の疎水性媒体に対し、分子中に酸素を含む無機質微粒子を凝集おない状

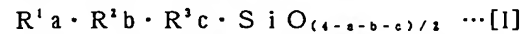
態で均一に分散させることができ、また疎水性媒体が低粘性のものである場合は、均一な分散状態を安定に維持し得る様な分散方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係る分散方法の構成は、酸素含有無機質微粒子を疎水性媒体に分散させるに当たり、重量平均分子量が300 ～50,000であり、且つ親水性官能基当量が300 ～30,000である親水性官能基含有オルガノポリシロキサンを、無機質微粒子に対し0.1 ～10重量%添加するところに要旨を有するものである。

## 【0007】

【作用】本発明で使用される親水性官能基含有オルガノポリシロキサンとは、下記一般式[I]



（式中、 $R^1$  は親水性官能基もしくは少なくとも1つの親水性官能基を有する有機基、 $R^2$  及び $R^3$  は同一もしくは異なってもよい水素、炭素数1～10個の炭化水素基、もしくはアルコキシ基を表わし、 $a$ は1, 2または3、 $b$ 及び $c$ は0, 1または2であって且つ $a+b+c \leq 3$ である）で示される、分子中に少なくとも1個のシロキシ基を有し、且つ主鎖末端及び／又は側鎖中に親水性官能基を有するものである。

【0008】親水性官能基とは、酸素含有無機質微粒子に作用してその分散を促進するために不可欠のものであり、たとえば1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基及び4級アンモニオ基等のアミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、りん酸基、水酸基、エポキシ基等の如き親水性を有する種々の官能基が挙げられるが、これらの中でも特に好ましいのは、上記無機質微粒子との親和性の高いアミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、りん酸基であり、これらは塩の形で使用することも勿論可能である。

【0009】親水性官能基含有オルガノポリシロキサンは、重量平均分子量が300 ～50,000、より好ましくは1000～30,000のものを使用すべきであり、重量平均分子量が小さ過ぎるものでは満足のいく分散性及び分散安定性が得られず、一方、重量平均分子量が大きくなり過ぎると疎水性媒体に対する溶解性が悪くなり、分散促進剤としての機能が有効に発揮され難くなる。

【0010】また該オルガノポリシロキサンの親水性官能基当量は300 ～30,000、より好ましくは1000～30,000の範囲でなでればならず、該当量が不足する場合は疎水性媒体に対する溶解性が低下して分散促進剤としての機能が有効に発揮され難くなる場合がある。一方、該当量が大き過ぎる場合は、親水性官能基の量が不足するため分散効果が発揮されない。尚親水性官能基当量は、該オルガノポリシロキサンの平均分子量と親水性官能基の個数から算出すればよい。

【0011】次に本発明で分散対象となる酸素含有無機

質微粒子とは、酸化物、水酸化物、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩、りん酸塩の如く分子中に酸素を含むあらゆる無機質微粒子を包含するものであり、代表的なものとしては、たとえばSi, Al, Ti, Ca, Mg, Zr, Fe, Ba, Zn等の金属もしくは非金属元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、珪酸塩、硫酸塩、りん酸塩等が挙げられ、あるいは各種の複合酸化物、複合水酸化物、複合塩等であってもよい。また、例えば炭化けい素などの様に、主成分が酸素を含まない無機質微粒子であっても、その表面に実質的に酸化物や水酸化物などが生成しているような金属もしくは非金属元素の炭化物や窒化物なども本発明でいう酸素含有無機質微粒子に含まれる。これら無機質微粒子の形状、粒子径、結晶性の有無〔結晶質か非結晶質（ガラス質を含む）〕を含めた結晶形態等には一切制限がない。またこれらは単独で使用し得るほか、用途・目的に応じて2種以上を併用することも勿論可能である。更にこれらの酸素含有無機質微粒子には、金属塩化物等の金属ハロゲン化物や炭化物、窒化物あるいは各種の天然もしくは合成有機物が少量含まれていてもかまわない。

【0012】また本発明で分散媒体もしくはビヒクル成分となる疎水性媒体としては、鉱物油、植物油、ワックス類、シリコン油、脂肪族及び芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、脂肪族及び芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、高級アルコール類等の疎水性溶剤；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、飽和もしくは不飽和のポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロ塩化エチレン等のハロゲン化ポリオレフィン系樹脂、アルキド系樹脂、ウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂等の如き熱可塑性もしくは熱硬化性の合成樹脂；あるいはエチレンープロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム等の合成ゴムもしくは天然ゴムなどが例示される。

【0013】またたとえば磁性塗料等の非水系塗料の如く、前述の様な疎水性溶剤に各種バインダー樹脂、たとえば塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体や塩化ビニルー酢酸ビニルービニルアルコール共重合体、ポリビニルブチラール等のビニル系樹脂、（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、アクリロニトリルーブタジエン共重合体やスチレンーブタジエン共重合体等のゴム系樹脂、ニトロセルロースやセルロースアセテート等の繊維素系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂等）や硬化剤（たとえばイソシアネート化合物等）、界面活性剤、潤滑剤、帯電防止剤等が溶解もしくは分散されたものも、本発明でいう疎水性媒体に含まれる。

【0014】上記疎水性媒体中に酸素含有無機質微粒子を分散させるに当たり、前述の親水性官能基含有オルガノポリシロキサンを上記無機質微粒子に対し0.1～10重量%添加すると、該無機質微粒子を疎水性媒体中に均一且つ安定に分散させることができる。オルガノポリシロキサンの添加量が不足する場合は、その効果が不十分となって無機質微粒子が部分的に凝集したり2層分離を起こすことがあり、また多過ぎる場合も無機質微粒子間の凝集をかえって促進する傾向がでてくる。該オルガノポリシロキサンのより好ましい添加量は、無機質微粒子に対して0.5～5重量%の範囲である。

【0015】疎水性媒体と無機質微粒子及び親水性官能基含有オルガノポリシロキサンの配合順序や配合方法等は一切制限されな。無機質微粒子を予め親水性官能基含有オルガノポリシロキサンで表面処理しておき、これを疎水性媒体中に添加して混合分散させる方法を採用してもよい。混合分散方法にも格別の制約はなく、無機質微粒子の種類、形状、粒子径等、あるいは疎水性媒体の種類（特に粘性）等に応じて好ましい方法を適宜選択して採用すればよい。たとえば疎水性媒体が液状である場合は、攪拌機、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザー等による方法が、またポリオレフィン樹脂の如く室温で固形の疎水性媒体に分散させる場合は、プラストミル等の熔融混合装置を使用すればよい。また疎水性媒体が熱硬化性である場合は、未硬化状態の樹脂に上記と同様の方法で無機質微粒子を分散させ、その後で硬化、成形する方法が好ましい。

【0016】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例に限定されるものではない。尚、実施例で用いた酸素含有無機質微粒子の形状及び平均粒子径の測定は、走査型電子顕微鏡を使用し、平均粒子径(d)は同顕微鏡像（1万倍）の100個の粒子の平均径として求めた。また、各実施例及び比較例で使用した親水性官能基含有オルガノポリシロキサンの重量平均分子量及び親水性官能基の種類及び当量は、後記表1に一括して示した。

【0017】実施例1

球状シリカ微粒子（数平均粒子径＝1μm）20重量部を、予めアミノ基含有ポリシロキサン（ポリシロキサンA-1）0.1重量部を溶解させたシクロヘキサノンートルエン（重量比で1：1）混合溶媒80重量部に添加混合し、超音波ホモジナイザーで10分間処理し、分散スラリーを得た。

【0018】実施例2～4および比較例1～5

実施例1に於けるポリシロキサンA-1に代えて、表2に示す分散剤を表1に示す割合で使用した以外は、実施例1と同様にして分散スラリーを得た。

【0019】比較例6

50 実施例1に於けるポリシロキサンA-1を使用しない以

外は、実施例 1 と同様にして分散スラリーを得た。

【0020】実施例 5

$\alpha$ -アルミナ微粒子（数平均粒子径 $=0.4\ \mu\text{m}$ 、不定形）10重量部、アミノ基含有ポリシロキサン（ポリシロキサン A-3）0.5 重量部をそれぞれメチルイソブチルケトン・トルエン（重量比 1 : 1）混合溶媒90重量部に添加混合し、超音波ホモジナイザーで20分間処理し、分散スラリーを得た。

【0021】実施例 6～8

実施例 5 に於ける  $\alpha$ -アルミナ微粒子及びポリシロキサン A-3 に代えて、それぞれ表 2 に示す微粒子及びポリシロキサンを表 2 に示す割合で使用した以外は、実施例 5 と同様にして分散スラリーを得た。

【0022】比較例 7～10

実施例 5～8 に於けるそれぞれのポリシロキサンを使用しない以外はそれぞれ実施例 5～8 と同様にして分散スラリーを得た。

【0023】実施例 1～8 および比較例 1～10 に於て夫々得られたスラリーに於ける各微粒子の分散状態を光

学顕微鏡観察（倍率1000倍）および遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所製「SA-CP3」）による測定結果に基づき、以下の評価基準に従って評価した。評価結果を表 2 に示す。

評価基準；

評価 A；光学顕微鏡観察による評価

◎ 凝集粒子がなく単分散

○ 若干凝集粒子がみられる

× 顕著に凝集粒子がみられる

評価 B；遠心沈降式粒度分布測定装置による測定結果に基づく評価

上記測定により得られた重量平均粒子径（D50）と走査型電子顕微鏡像により得られた数平均粒子径（d）との比  $\delta$  に基づき判定した。但し、 $\delta = D50/d$

◎  $\delta \leq 1.2$

○  $1.2 < \delta \leq 1.5$

×  $1.5 < \delta$

【0024】

【表 1】

ポリシロキサンNo.	親水性官能基		重量平均 分子量
	種類	当量	
A-1	アミノ基	900	$1 \times 10^3$
A-2	〃	20,000	$1 \times 10^3$
A-3	〃	2,000	$1 \times 10^4$
A-4	〃	250	$1 \times 10^3$
A-5	〃	35,000	$4 \times 10^4$
A-6	〃	2,000	$6 \times 10^4$
B-1	アルコール性水酸基	4,000	$5 \times 10^3$
C-1	カルボキシル基	3,500	$1 \times 10^4$
C-2	〃	600	$1 \times 10^4$
D-1	—	2,000	$1 \times 10^4$

【0025】

【表 2】

No.	酸素含有無機質微粒子				使用した剤の種類		分散状態	
	名称	平均 粒子径	粒子 形状	添加量 (重量部)	No.	添加量 重量部 (%)	評価A	評価B
実施例 1	シリカ	1.0	球 状	20	A-1	0.1 (0.5)	◎	◎
実施例 2	〃	〃	〃	〃	A-2	2.0 (10)	◎	◎
実施例 3	〃	〃	〃	〃	B-1	0.8 (4.0)	◎	○
実施例 4	〃	〃	〃	〃	C-1	0.8 (4.0)	○	○
比較例 1	〃	〃	〃	〃	A-2	4.0 (20)	×	×
比較例 2	〃	〃	〃	〃	A-2	0.01 (0.05)	○	×
比較例 3	〃	〃	〃	〃	A-4	0.1 (0.5)	×	×
比較例 4	〃	〃	〃	〃	A-5	0.1 (0.5)	○	×
比較例 5	〃	〃	〃	〃	A-6	0.1 (0.5)	○	×
比較例 6	〃	〃	〃	〃	—	—	×	×
実施例 5	α-アルミナ	0.4	不定形	10	A-3	0.5 (5.0)	◎	◎
実施例 6	χタニア	5.0	〃	〃	C-1	0.5 (5.0)	◎	◎
実施例 7	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	針 状	〃	C-2	0.5 (5.0)	◎	◎
実施例 8	マグネシア	0.8	不定形	〃	C-2	0.5 (5.0)	◎	◎
比較例 7	α-アルミナ	0.4	不定形	〃	—	—	×	×
比較例 8	χタニア	5.0	〃	〃	—	—	○	×
比較例 9	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	針 状	〃	—	—	×	×
比較例 10	マグネシア	0.8	不定形	〃	—	—	×	×

## 【0026】実施例9

シリカ微粒子（数平均粒子径＝0.3 μm，球状）20重量部を、シクロヘキサノン40重量部に添加混合し、超音波ホモジナイザーで処理して単分散スラリー(A)を得た。得られたスラリーを、予めアミノ基含有ポリシロキサン（ポリシロキサンA-3）0.8重量部を溶解させたトルエン40重量部に添加混合し10分間ペイントシェーカーにより振とうさせ、シリカ微粒子がシクロヘキサノン・トルエン中に単分散したスラリー（スラリーP9）を得た。

## 【0027】比較例11

実施例9と同様にして単分散スラリー(A)を得た後、ポリシロキサンA-3を使用しない以外は実施例9と同様にして、シリカ微粒子がシクロヘキサノン・トルエン混

合溶媒中に分散したスラリー（スラリーQ8）を得た。

実施例9および比較例8でそれぞれ得たスラリー（P9およびQ8）について、静置状態に於ける沈降速度を比較した。その結果、スラリーQ8では1日静置しただけで2相分離が起こり、沈降堆積物が生成したが、スラリーP9においては1週間経過後も2相分離および沈降堆積物の生成はみられなかった。更に、合成直後および1週間静置後のスラリーP9について前記と同様の評価法（分散状態の評価；評価AおよびB）に基づいて比較したところ、1週間静置後も合成直後と同様の単分散状態であることが確認された。

## 【0028】実施例10

シリカ微粒子（数平均粒子径＝2 μm，球状）20重量部をシクロヘキサノン80重量部に単分散させたスラリー

に、アミノ基含有ポリシロキサン（ポリシロキサンA-3）0.8重量部を添加し、1時間攪拌した後エバポレーターにより溶媒を除去し、更に100℃で真空乾燥することにより、アミノ基含有ポリシロキサンにより表面処理されたシリカ微粒子を得た。このシリカ微粒子10重量部を、160℃で溶融させたポリエチレン200重量部に添加混合し、同温度で3時間攪拌した後、溶融押出し機によりシート化し、延伸処理することにより厚さ20 $\mu$ mのポリエチレンフィルムを得た。

#### 【0029】比較例12

実施例10におけるポリシロキサンA-3に代えて親水性官能基を有しないポリシロキサン（ポリシロキサンD-1）0.8重量部を使用した以外は、実施例10と同様にしてポリシロキサン処理シリカ微粒子を得、更に実施例10と同様にして厚さ20 $\mu$ mのポリエチレンフィルムを得た。

#### 【0030】比較例13

実施例10で使用したのと同じシリカ微粒子を、ポリシロキサンによる表面処理を施さずに使用した以外は、実施例10と同様にして厚さ20 $\mu$ mのポリエチレンフィルムを

得た。

#### 【0031】比較例14

実施例10で使用したのと同じシリカ微粒子を、ポリシロキサンA-3に代えて $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン0.8重量部で表面処理した後、実施例10と同様にして厚さ20 $\mu$ mのポリエチレンフィルムを得た。

【0032】実施例10および比較例12～14で得た各ポリエチレンフィルム中におけるシリカ微粒子の分散状態を、下記の評価基準（評価C）に従って評価した。

10 その結果を表3に示す。

評価基準；

評価C

ポリエチレンフィルムをフィルムに垂直な方向から透過型電子顕微鏡（2000倍）により観察し、微粒子の分散状態を観察する。

○ 凝集粒子が殆どみられない

× 凝集粒子が顕著にみられる

【0033】

【表3】

No.	使用した表面処理剤		分散状態 評価C
	名称	wt%/シリカ	
実施例10	ポリシロキサンA-3	4	○
比較例12	ポリシロキサンD-1	4	×
比較例13	—	—	×
比較例14	$\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン	4	×

#### 【0034】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、酸素含有無機質微粒子を疎水性媒体中へ分散される際に、親水性官能基含有オルガノポリシロキサンを所定量共存させることによって、無機質微粒子を凝集のない単分散

状態で均一且つ安定に分散させることができる。従ってこの分散法は、磁性塗料等の非水系塗料、印刷インキ、潤滑剤等の分野及び繊維やフィルムその他の樹脂分野をはじめとして、酸素含有無機質微粒子を分散質として使用する様々の分野に幅広く活用することができる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成4年1月29日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、疎水

性溶剤や疎水性樹脂、疎水性ポリマー等の疎水性媒体に対し、分子中に酸素を含む無機質微粒子を凝集のない状態で均一に分散させることができ、また疎水性媒体が低粘性のものである場合は、均一な分散状態を安定に維持し得る様な分散方法を提供しようとするものである。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【 0 0 1 5 】疎水性媒体と無機質微粒子及び親水性官能基含有オルガノポリシロキサン配合順序や配合方法等は一切制限されない。無機質微粒子を予め親水性官能基含有オルガノポリシロキサンで表面処理しておき、これを疎水性媒体中に添加して混合分散させる方法を採用してもよい。混合分散方法にも格別の制約はなく、無機質微粒子の種類、形状、粒子径等、あるいは疎水性媒体の種類（特に粘性）等に応じて好ましい方法を適宜選択して採用すればよい。たとえば疎水性媒体が液状である場合は、攪拌機、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザー等による方法が、またポリオレフィン樹脂の如く室温で固形の疎水性媒体に分散させる場合は、プラストミル等の熔融混合装置を使用すればよい。また疎水性媒体が熱硬化性である場合は、未硬化状態の樹脂に上記と同様の方法で無機質微粒子を分散させ、その後で硬化、成形する方法が好ましい。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】 0 0 2 7

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【 0 0 2 7 】 比較例 1 1

実施例 9 と同様にして単分散スラリー(A)を得た後、ポリシロキサン A-3 を使用しない以外は実施例 9 と同様にして、シリカ微粒子がシクロヘキサノートルエン混合溶媒中に分散したスラリー（スラリー Q 8）を得た。実施例 9 および比較例 1 1 でそれぞれ得たスラリー（P 9 および Q 1 1）について、静置状態に於ける沈降速度を比較した。その結果、スラリー Q 1 1 では 1 日静置ただけで 2 相分離が起こり、沈降堆積物が生成したが、スラリー P 9 においては 1 週間経過後も 2 相分離および沈降堆積物の生成はみられなかった。更に、合成直後および 1 週間静置後のスラリー P 9 について前記と同様の評価法（分散状態の評価；評価 A および B）に基づいて比較したところ、1 週間静置後も合成直後と同様の単分散状態であることが確認された。